

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-151269

(43)公開日 平成9年(1997)6月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 9/06	CEV		C 08 J 9/06	CEV
B 29 C 45/00		9543-4F	B 29 C 45/00	
C 08 L 27/06	LEV		C 08 L 27/06	LEV
// (C 08 L 27/06 33:10)				

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L. (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 (22)出願日	特願平7-311324 平成7年(1995)11月29日	(71)出願人 (72)発明者 (72)発明者
-------------------------	-------------------------------------	---------------------------------------

000002174
積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
中村 伸吾
山口県新南陽市関成町4560 積水化学工業
株式会社内
花川 因
山口県新南陽市関成町4560 積水化学工業
株式会社内

(54)【発明の名称】射出成形用発泡塩化ビニル系樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】汎用されている通常の射出成形機でも、2倍を越える高発泡倍率の発泡体の成形が可能であり、外観形状等の品質にも優れた成形体が得られる射出成形用発泡塩化ビニル系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】塩化ビニル系樹脂100重量部に、分子量が450万~700万のポリメチルメタクリレート系樹脂2~30重量部と、熱分解型発泡剤0.5重量部以上とを配合してなる樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ビニル系樹脂100重量部に、重量平均分子量が450万～700万のポリメチルメタクリレート系樹脂2～30重量部及び熱分解型発泡剤0.5～10重量部を配合してなることを特徴とする射出成形用発泡塩化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、汎用されている通常の射出成形機の、成形材料として使用可能な射出成形用発泡塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】塩化ビニル系樹脂製の成形体は、耐衝撃性、耐熱性等の物理的性質や、耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性等の化学的性質が優れていることから、建材その他の用途に広く用いられてきたが、発泡体の成形が可能となってから、その特性を利用して軽量性、断熱性、遮音性等を必要とする用途にも採用されるようになり、さらに広い用途に使用されている。

【0003】このような塩化ビニル系樹脂製の発泡成形体は、熱分解型無機発泡剤や熱分解型有機発泡剤等を使用し、主として押出成形法により製造されてきた。例えば、特公昭63-9540号公報には、低重合度の塩化ビニル系樹脂を主材とし、発泡剤として、アゾジカルボンアミド等の熱分解型有機発泡剤と、重炭酸ナトリウム等の熱分解型無機発泡剤とを併用し、更に分子量が20万～300万のメタクリル酸エステル系樹脂並びに炭酸カルシウム、タルク、クレイ、アスペスト、シリカからなる群より選ばれる1種以上の充填剤を配合してなる高発泡性塩化ビニル系樹脂組成物が記載されている。

【0004】この樹脂組成物を用いて成形した場合、均一微細なセル構造を有し且つ表面光沢に優れると共に高い表面硬度のスキン層を有する発泡成形体を得られることが開示されている。ところが、この樹脂組成物を用いて射出成形法により成形した場合、射出成形法自体の特性に基づく溶融樹脂の滞留や高剪断力その他の理由により溶融樹脂が過熱されて熱分解を起こし易く、2倍を超える発泡倍率を持つ成形体を得ることが困難であった。

【0005】そこで、射出成形に適した発泡塩化ビニル系樹脂組成物についての開発がなされた。その一つとして、特開平3-146534号公報には、同じく低重合度の塩化ビニル系樹脂を主材とし、更に可塑剤と耐衝撃剤と特定の発泡剤とを、それぞれ特定の割合で配合してなる組成物が開示されており、併せてこの組成物を材料として得た硬質塩化ビニル系樹脂発泡成形体と、その製造方法についての提案がなされている。

【0006】しかしながら、この技術を用いて硬質塩化ビニル系樹脂発泡成形体を得るには、上記公報に記載されている通り、特別の射出成形機を使用し、特定の成形条件の下で成形する必要があり、汎用されている通常の

射出成形機を用いたのでは、尚樹脂分解が発生したり、発泡セルの分散が不均一であったり、ヒケが生ずる等、良好な品質のものが得られず、更に発泡倍率の低下をも引き起こすという問題点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点を解消し、汎用されている通常の射出成形機でも、発泡倍率が2倍を超える高発泡倍率の発泡体の成形が可能であり、且つ外観形状等の品質にも優れた成形体が得られる、射出成形用発泡塩化ビニル系樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の射出成形用発泡塩化ビニル系樹脂組成物は「塩化ビニル系樹脂100重量部に、分子量が450万～700万のポリメチルメタクリレート系樹脂2～30重量部及び熱分解型発泡剤0.5～10重量部を配合してなること」を特徴とするものであり、このことにより上記課題が解決される。

【0009】本発明に於いて使用する塩化ビニル系樹脂としては、発泡成形体の素材として従来から使用されているものであれば採用可能であり、例えば、塩化ビニル単量体の単独重合体；塩化ビニル単量体と塩化ビニル単量体以外の重合性単量体との共重合体；塩化ビニル系樹脂以外の重合体に塩化ビニル単量体をグラフトさせたグラフト共重合体；或いは、これらを乾式法や湿式法等の従来公知の方法を用いて、後塩素化して得られる塩素化塩化ビニル系重合体等が挙げられ、更にこれらの重合体や共重合体の混合物も含まれる。

【0010】上記塩化ビニル系樹脂の平均重合度は、小さ過ぎると成形体の機械的強度、特に耐衝撃性が低下する。又、逆に大き過ぎると成形時の溶融粘度が高くなり、成形温度が高くなると共に剪断発熱が激しくなって射出成形し難くなる上に発泡不良を引き起こすことがある。従って、400～1000が好ましく、より好ましくは500～800の範囲である。

【0011】上記塩化ビニル単量体以外の重合性単量体としては、反応性二重結合を有し、塩化ビニル単量体と共重合可能なものであれば特に限定されず、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1等のα-オレフィン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；ブチルビニルエーテル、セチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；メチラクリレート、エチラクリレート等のアクリル酸エステル類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、フェニルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル類；塩化ビニリデン、ふっ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-置換マレイミド類等が挙げられ、これらは単独で用いられて2種以上が併用されてもよい。

【0012】上記グラフト共重合体に使用される塩化ビニル系樹脂以外の重合体としては特に限定されず、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-酸化炭素共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート-酸化炭素共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリウレタン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等が挙げられ、これらは単独で用いられて2種以上が併用されてもよい。

【0013】本発明で使用されるポリメチルメタクリレート系樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、或いはメチルメタクリレートを主体とし、これとエチルアクリレート、アクリロニトリル、ステレン等との共重合体等が挙げられる。また、上記ポリメチルメタクリレート系樹脂の重量平均分子量は450万~700万に制限され、且つその使用割合は塩化ビニル系樹脂100重量部に対して2~30重量部に限定され、好ましくは5~20重量部である。

【0014】上記ポリメチルメタクリレート系樹脂の重量平均分子量が、450万に満たない場合は、有効な発泡倍率のものが得られず、逆に700万を超えると、ポリメチルメタクリレート系樹脂の、成形時に於ける塩化ビニル系樹脂中への分散が悪くなり、発泡性を向上させる効果が低下するだけでなく、溶融粘度が高くなつて成形性が悪化するばかりでなく、工業的に生産することが次第に困難となる。

【0015】又、上記分子量範囲のポリメチルメタクリレート系樹脂の使用量が、2重量部に満たない場合は、有効な発泡倍率の成形体が得られず、逆に30重量部を超えると、成形時の溶融粘度が高くなり成形し難くなる。

【0016】通常、押出成形では発泡性の安定化を図るために、分子量400万以下のポリメチルメタクリレート系樹脂が使用されるが、分子量が450万以上のものを採用すると、溶融粘度上昇による成形性の悪化、熱分解の発生に伴い、発泡性も悪化するので殆ど用いられることがなかった。

【0017】本発明者等はこの点に関し種々研究した結果、射出成形機の成形時に於いて、樹脂が受ける剪断速度が速いので、分子量450万~700万のポリメチルメタクリレート系樹脂の採用が可能であることを見出した。即ち、この範囲のものを使用すると、溶融粘度が上昇しても成形性にそれほど影響することがなく、しかも所期の発泡倍率のものが安定して得られるようになったのである。

【0018】本発明で使用される熱分解型発泡剤としては、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム等の熱分解型無機発泡剤；N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N,N'-ジメチル-

N,N'-ジニトロソテレフタルアミド等のニトロソ化合物；アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド等のスルホニルヒドラジド化合物等の熱分解型有機発泡剤が挙げられる。これらの熱分解型発泡剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0019】上記熱分解型発泡剤の添加量は、所期の発泡成形体の発泡倍率や品質特性等により種々設定すればよいが、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、0.5~10重量部である。もし添加量が0.5重量部に満たない場合は有効な発泡倍率を得ることが困難であり、10重量部を超える量を添加しても、それだけの効果が得られず、発泡効率が悪くなつて不経済である。

【0020】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には、必要に応じて成形性、熱安定性、耐候性等を向上させるために、熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、充填剤、難燃剤、可塑剤、顔料、塗料等を適宜添加することができる。

【0021】上記熱安定剤としては、例えばジブチル錫マレート、ジブチル錫メルカプト等の錫系；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛等の有機金属石鹼系；ステアリン酸鉛等の鉛化合物系等の熱安定剤が挙げられる。

【0022】又、滑剤としては、例えばポリエチレンワックス、パラフィンワックス等の脂肪族炭化水素系；ステアリルアルコール等の高級脂肪族アルコール系；ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸等の高級脂肪酸系；ブチルステアレート等のモノアルコール脂肪酸エステル系；グリセリンモノステアレート、グリセリントリステアレート等の多価アルコール脂肪酸エステル系等が挙げられる。

【0023】又、難燃剤としては、例えばハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、三酸化アンチモン等の金属酸化物系難燃剤等が挙げられる。

【0024】上述の各成分を配合するには、通常の塩化ビニル系樹脂組成物の配合に採用される方法がそのまま採用出来る。即ち、例えば各配合成分をヘンシェルミキサー等のミキサーに投入してミキシングを行い、均一に混合すればよい。

【0025】本発明の発泡塩化ビニル系樹脂組成物を用いて、射出成形する場合の成形条件としては、射出成形機の成形温度を適正に管理する必要があり、樹脂や発泡剤等の種類や添加量等により多少異なるので、一概にはいえないが、シリンダー温度としては、供給側温度（以下C₁という）が80~160℃、中央部温度（以下C₂という）が100~180℃、排出側温度（以下C₃という）が130~200℃、ノズルヘッドの温度としては、130~200℃、金型温度としては20~80℃とするのが好ましい。

【0026】(作用)本発明の射出成形用発泡塩化ビニル系樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂とポリメチルメタクリレートと熱分解型発泡剤とを使用し、特にポリメチルメタクリレートは、分子量が450万～700万という特定の範囲内にあるものを特定量使用するので、通常の射出成形機による発泡成形が可能であり、ポリメチルメタクリレートが塩化ビニル系樹脂中に均一に分散し、成形材料の溶融粘度が適正に維持されて過度に発熱することなく発泡セルの均一化を図ることができ、且つ有効な高発泡倍率のものが得られる。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0028】(実施例1～4および比較例1～7)表1に示した各種材料配合の組合せからなるものを、ヘンシェルミキサーに供給して均一に混合し、射出成形用発泡塩化ビニル系樹脂組成物を得た。次に、これを射出成形機(日本製鋼所社製、型式：JSWJ100E-C5)に供給し、内径3.2mm、外径4.0mm、長さ80mmの筒状成形体成形用の金型内に、下記成形条件にて射出成形し、塩化ビニル系樹脂発泡成形体を得た。得られた成形体に関する各種物性を下記評価方法で評価し、その結果を表1に示す。

【0029】表1において、塩化ビニル樹脂(I)は平均重合度600のもの、塩化ビニル樹脂(II)は平均重合度800のもの、ポリメチルメタクリレート系樹脂(I)は分子量470万のもの(三菱レーヨン社製、商品名：メタブレンP-531)、ポリメチルメタクリレート系樹脂(II)は分子量310万のもの(三菱レーヨン社製、商品名：メタブレンP-530A)、ポリメチルメタクリレート系樹脂(III)は分子量145万のもの(三菱レーヨン社製、商品名：メタブレンP-551A)をそれぞれ指す。

【0030】又、表1に示した各種配合材料には、上記塩化ビニル樹脂とポリメチルメタクリレート系樹脂の他に、熱分解型無機発泡剤(永和化成工業社製、商品名：セルボンSC-D)4重量部、充填剤(白石工業社製、

商品名：CCR)5重量部、錫系安定剤(三共有機社製、商品名：ONZ-142F)2重量部、ポリエチレンワックス(三井石油化学社製、商品名：Hiwax4202E)1重量部、グリセリンモノステアレート(理研ビタミン社製、商品名：リケマールS-100)1重量部、エステル系滑剤(理研ビタミン社製、商品名：SL-02)0.5重量部をそれぞれ配合した。

【0031】又、成形条件は次のように設定した。

・成形温度

$C_1 = 170^\circ\text{C}$ 、 $C_2 = 175^\circ\text{C}$ 、 $C_3 = 180^\circ\text{C}$ 、ノズルヘッド＝185°C

- ・スクリュー回転速度＝15%、・射出速度＝70%、
- ・射出圧力＝70%
- ・保圧＝0%、・背圧＝5%、・金型温度＝40°C
- ・射出時間＝10秒、・冷却時間＝60秒
- ・計量＝樹脂が完全に充满する量(発泡倍率等により変更)とした。

【0032】又、評価方法は次の通りである。

①発泡倍率

得られた発泡成形体の見掛け密度をASTM-D-1565に準拠して測定し、その測定値をもとに次式により算出した。

発泡倍率＝樹脂組成物の非発泡見掛け密度/発泡成形体の見掛け密度

②発泡セル状態

得られた発泡成形体の断面を光学顕微鏡で観察し、次の判定基準により評価した。○＝セルが均一に分散、△＝セルの分散状態がやや不均一、×＝セルの分散状態が不均一

③外観形状

得られた発泡成形体の外観形状を目視により観察し、次の判定基準により評価した。

○＝ヒケがない、△＝ヒケが少しある、×＝ヒケが多い

【0033】

【表1】

		樹脂組成物(重量部)					評価試験		
		塩化ビニル樹脂		PMMA系樹脂			発泡倍率 (倍)	発泡セル分散状態	外観形状
		I	II	I	II	III			
実施例	1	100	—	5	—	—	2.4	○	○
	2	100	—	8	—	—	2.6	○	○
	3	100	—	20	—	—	3.0	○	○
	4	—	100	10	—	—	2.4	○	○
比較例	1	100	—	—	5	—	1.8	○	○
	2	100	—	—	20	—	2.0	○	○
	3	—	100	—	10	—	1.7	○	○
	4	100	—	1	—	—	1.5	△	○
	5	100	—	—	—	20	1.5	×	○
	6	—	100	1	—	—	1.3	×	△
	7	100	—	40	—	—	2.0	×	×

(注) PMMA : ポリメチルメタクリレート

【0034】表1の結果から明らかなように、塩化ビニル樹脂に対して、特定範囲の分子量を持つポリメチルメタクリレート系樹脂を適量に配合した各実施例の場合には、所期の品質のものが得られたのに対し、特定範囲の分子量を持たないポリメチルメタクリレート系樹脂を使用した比較例1～3および5の場合は、何れも発泡倍率が2倍に満たないものであり、更に比較例5の場合は、発泡セル分散状態の悪いものが得られた。

【0035】又、実施例と同じポリメチルメタクリレート系樹脂を使用したが、使用量の少ない比較例4の場合は、所期の発泡倍率が得られず、発泡セルの分散状態も好ましいものではなく、同じく使用量の少ない比較例6の場合は、発泡倍率が極端に低く、しかも発泡セル分散状態が悪く、外観形状も好ましいものではなかった。

又、実施例と同じポリメチルメタクリレートを、特定範

囲を越えて多量に使用した比較例7の場合は、発泡倍率、発泡セル状態及び外観形状全てに劣るものであった。

【0036】

【発明の効果】本発明の射出成形用発泡塩化ビニル系樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂とポリメチルメタクリレート系樹脂と熱分解型発泡剤とを使用し、特にポリメチルメタクリレート系樹脂は、分子量が450万～700万という特定の範囲内にあるものを特定量使用したので、通常の射出成形機でも発泡倍率が2倍を超えるものが得られ、且つ外観形状等の品質にも優れた発泡成形体が得られる。従って、既存の射出成形機の使用による製造コストの低減が可能であり、且つ用途範囲が拡大される。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶
B29K 27:06
105:04

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所